

Rayonの樹脂加工に関する研究

特に人絹縮織物に就いて（第3報）

ベンベルグ・オリエント縮による樹脂の種類および試料の準備条件の結果に及ぼす影響ならびにアルカリ抵抗性に表れたるそれら処理品の特徴¹⁾

斎藤 梢 夫・片山 喜代治・斎藤 渥 美

On the Treatment of Rayons with Synthetic Resins by Means of an Improved Method Especially on *crêpe* Fabrics (III)

On the Effects of the Types of the Applied Resins and the Conditions of the Fabrics to be Processed Before their Impregnation into the Resin Solution, and the Characteristics of the Products as revealed by their Behaviours in Alkali Solutions.

Narao SAITO, Kiyoji KATAYAMA, Atsumi SAITO,

In order to elucidate the effects of the differences in conditions of the starting samples before impregnation into the resin solution, and also the influences of the types of resins themselves, the authors started with Bemberg *crêpe* oriental as sample cloths and those resins, urea-formaldehyde type of lower condensation (U_1) and that of higher condensation (U_2), and melamine-formaldehyde (M) and also formaldehyde alone (F) as the controlling resins.

The results were tested in terms of resin contents and its distribution on the samples as well as the crease-recovery angles in the trials under lighter and heavier loads. The treated samples obtained were studied concerning the resistance against NaOH solutions.

The particular histories and the obtained data of the samples well accounted for the singular behaviours of the samples in alkali solutions of different concentrations.

All those data obtained will be of some guide to grasp the entity of the present method of "Preheating and Quenching" as well as the general aspects in resin treatments, although a particular sample may afford somewhat different results.

要

旨

前報において Viscose *Crêpe* Marocain を用い Cure 等の条件を一定として「特殊予備加熱浸漬」の Optimum の条件を求め又各条件の結果に及ぼす特徴について究明したが、本報では Bemberg *Crêpe* Oriental を用い「特浸」条件と Cure とを一定として加工樹脂を特徴のある3種とし又ホルマリン処理をも比較のため用い一方樹脂液に浸漬前の試料の準備状態を3種に変化して処理加工を行いそれらの影響と成品の特徴を調べ最後にそれら処理品の耐アルカリ性に表れる種々の様相よりさらに検討を加え甚だ興味ある見透しを得た。

緒 言

先には緯糸に撚糸を用いた *Crêpe marocain* を用いて種々興味ある結果を得たので本報では試料として経糸に強撚糸を用いた *Crêpe Oriental* を採用した。又先の *Viscose rayon* の代りに今回は *Bemberg* であることも前報と異つた点である。

又樹脂としては、尿素ホルマリン系のものを縮合度の低いもの (U_1) と高いもの (U_2) との2種及び *Melamine formalin* を用いホルマリン処理も試みた。後の実験に示す様にこれらの組合せの実験結果と又アルカリ抵抗性の試験とから甚だ興味ある結果を得たのであるが、それによつて「特浸」の効果およびその実体をよりよく把握することが出来る訳である。

実 験

各種の実験条件を列記すると

試料 *Bemberg Georgette* 単繊維 約 12μ 65本撚り

樹脂 U_1 Urea : Formalin = 1 : 2mol 約 10°C 24時間熟成のもの

U_2 U_1 に触媒を加え10分間熱した沈澱物

M Melamine : Formalin = 1 : 3 pH8 にて 70°C 30分

F Formalin

加工条件 は次の通りである。

樹脂濃度 15%, 触媒 2%, 浸透剤として *Triton 400* 0.01%, 浸漬時間 5°C 5分間, 絞り 90~100%, 中間乾燥 85°C 10分, *Soaping* 50°C にて 0.25% マルセル石鹼液で5分1回, 水洗 50°C の蒸溜水にて3回, 乾燥は $100\sim 110^\circ\text{C}$ 20分

Crease recovery 測定条件 $15\sim 17^\circ\text{C}$ において R.H. 68~70% 荷重 500g 及び 3000g でモンサント法による *Crease tester* (前報に同じ) を用いた。

樹脂量測定 前報に準ずる。

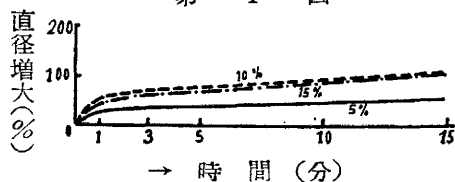
試料の調整 樹脂液浸漬前の試料状態を N.P.D. の3種とした。こゝに N は 65% R.H. の *dexicator* 中に一定時間保つた試料であつて, *Normal Condition* のものである。次に P は空気温度 130°C の乾燥器中で2分間保つたものであつて「Pre-heat」したものである。

次に D は $110\sim 120^\circ\text{C}$ で1時間完全乾燥した後その温度で秤量瓶中に移し密栓したまゝ冷却させたものである。

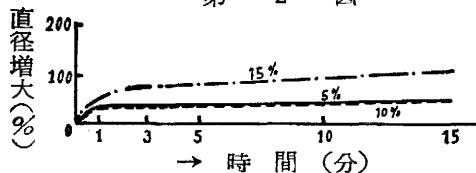
アルカリ膨潤測定法 単繊維を顕微鏡下で *slide glass* 上におき *cover glass* をのせ *Ocular micrometer* でその太さを測定し置く、次にアルカリ液を浸ぎ一定時間毎に膨潤しつつある繊維の太さを測る。使用繊維は *Bemberg* であるから断面を略ぼ円形と仮定し得る。従つて繊維の断面膨潤の原繊維の夫に対する増加率は夫等の直径の増加率 (第1~3図に例示した) より計算する事が出来る訳である。

かくの如くして 5, 10, 15% の3種の濃度の NaOH 溶液に夫々10分間 $10\sim 15^\circ\text{C}$ で浸漬した時の直

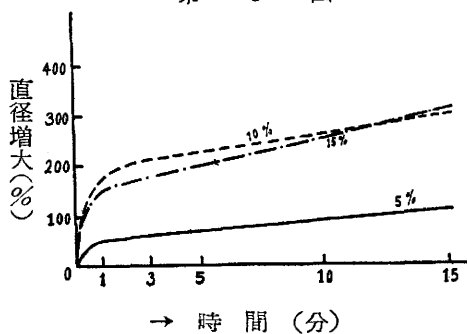
第 1 図



第 2 図



第 3 図



径の膨張からアルカリ膨潤度を比較する事が出来る。（第5～10図）。

結果及び考察

この研究では試料の樹脂液浸漬前の状態が N, P, 及 Dの3種と、用いた樹脂及試薬とが4種になるから合計12種の実験試料が得られる訳である。これ等に就いて荷重を 500g 及び前報よりも更に 1kg 増した 3kg として皺回復及び糸の強力及結節強力を測定した。夫等の結果を次表に示す。

第1表 樹脂液浸漬前の試料の履歴（状態）と樹脂の種類による皺回復と強力結節強力とへの影響

種類 および 履歴	全 樹脂量 (%)	表 面 樹脂量 (%)	固 定 樹脂量 (%)	樹脂保 持(留)率 (%)	500g荷重の皺回復(%)			3kg 荷重の皺回復(%)			結 節 力 (g)	強 力 (g)
					経糸方向	緯糸方向	平均	経糸方向	緯糸方向	平均		
U ₁ D	9.13	2.10	7.03	77	74.0	75.0	74.5	71.8	61.0	66.4	80.7	102.6
U ₁ P	9.50	1.71	7.79	82	74.6	76.6	75.6	71.8	65.6	68.7	112.1	139.5
U ₁ N	9.24	2.51	6.73	72.9	72.0	75.0	73.5	67.5	65.5	66.5	97.0	100.3
U ₂ D	6.90	2.05	4.85	70.2	66.2	71.2	68.7	66.1	59.0	62.55	84.4	115.7
U ₂ P	7.31	1.88	5.43	74.2	68.2	74.0	71.1	65.5	60.6	63.05	106.1	107.5
U ₂ N	7.54	2.22	5.32	70.5	67.0	70.8	68.9	66.9	57.2	61.05	89.7	108.2
M D	12.8	3.70	9.01	70.5	67.1	77.5	72.3	71.5	62.3	66.9	117.5	127.9
M P	12.0	2.91	9.09	75.8	77.2	80.1	78.65	76.0	65.4	70.7	104.7	114.0
M N	11.0	4.02	6.09	55.4	68.7	75.0	71.85	72.3	62.0	67.15	100.4	100.0
F D	2.16	—	—	—	61.2	69.5	65.35	65.7	60.5	63.1	95.0	105.4
F P	1.44	—	—	—	64.0	73.1	68.55	68.1	61.9	65.0	105.9	121.5
F N	1.00	—	—	—	63.9	68.5	66.2	63.2	58.0	60.6	86.0	97.5
未処理								59.3	51.6	55.45		

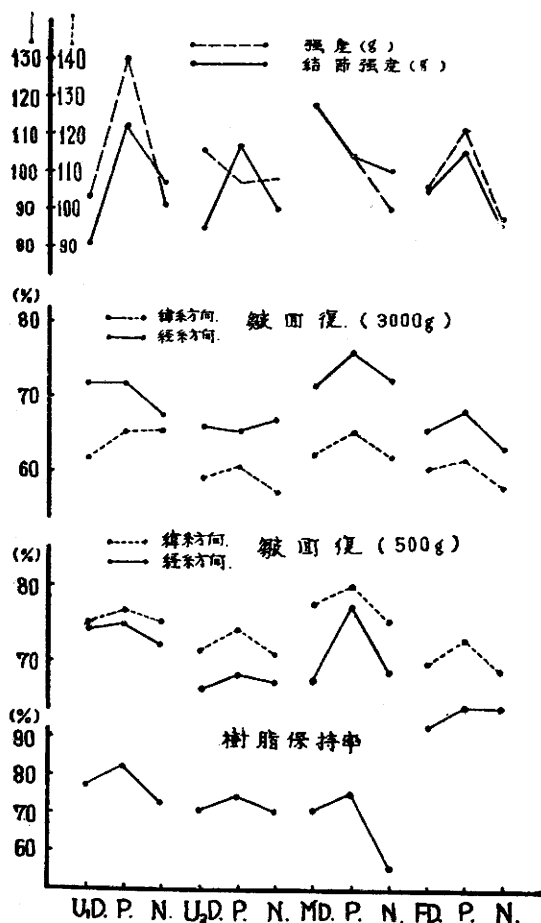
以上の結果から最も明瞭なことは（1）用いた凡ての樹脂についても「Pre-heat」試料は他の何れの状態の試料におけるよりも常に樹脂の Retention は最高である、このことは前報の実験と一致しているところである。

（2）皺角回復は（重荷重のときのU₂Pの経を例外とすれば）凡ての場合において軽荷重においても最高である。布全体として考えるとき即ち経緯を平均すれば例外なく凡ての場合において Pre-heat した試料が即ちU₁P, U₂P, MPが他の何れのものよりも常に皺回復%が大きい。これは Crease-recovery のためには「Pre-heat」したものが凡ての場合 D及びNの試料状態より Start するよりも良好な結果を保証していることになる。次に

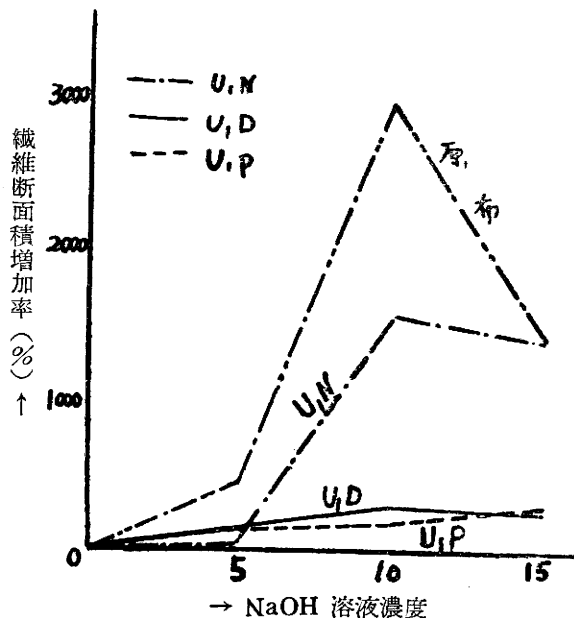
樹脂の種類と試料状態の影響について検討する訳であるが、（3）先ず U₁ に関して N, D, P, についてみると甚だ興味があることを見出し得た。即ちこれら試料のアルカリ抵抗性を検すると（第4図参照）U₁N は図表より明かな如く U₁列では Retention が最少である。即ち表面樹脂が最も多い従つてこれは 5% NaOH 程度までは U₁N, U₁P, U₁D の三者の中最も抵抗的である。即ち膨潤が少いのである。ところが第5図より明かな如くアルカリ濃度を10に高めると最早膨潤に抗し得ないで表面樹脂は脱落し膨潤は最も高くなる。然るに U₁P および U₁D はこの濃度においても左程膨潤するに至らない。これは樹脂の大部分が内部固定のものであつて従つて高い抵抗性を示している。

而もその順序が Resin-Retention の順と一致しているのは甚だ興味ある事実である。この際未処理布と比較するとさらに興味がある。

第 4 図



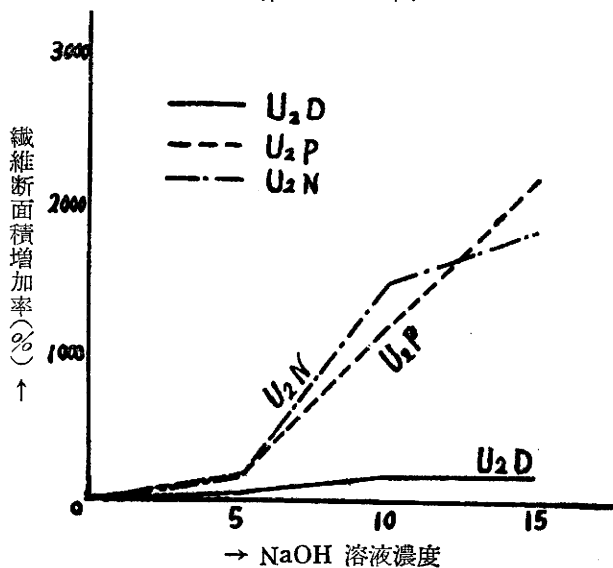
第 5 図



第 6 図

(4) 次にU₂に関して同様の点を検討する。

(第6図参照) U₂はU₁よりも縮合度の遙かに進んだものである。5%のNaOHに対してもU₁列のものよりもよく膨潤する。10%NaOHにおいてはU₂DはU₁Pと同様に抵抗的であるが、U₂N及びU₂PではU₂Pの方が稍強い様である。然し共にU₁N程度に弱い。これはU₂の分子はU₁程に繊維芯部に達し得ないことを考えるとこの程度のアルカリで脱落が起つたものと考えられる。15% NaOHではさらによく膨潤している。Dのものが、U₁及びU₂列においても共にアルカリに甚だ抵抗的であるが、これは約120℃で1時間も加熱せられてあるためにある程度繊維の結晶化が進んでいるので水分が浸入しにくいことに帰すると考えられる。

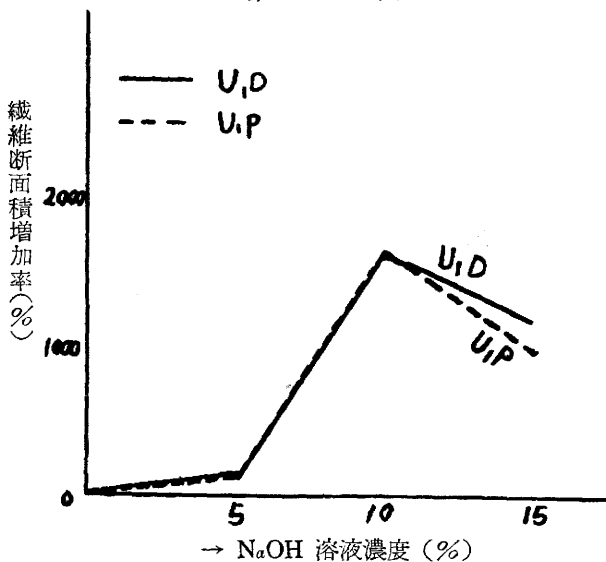


（5）然しこれらの一応アルカリ抵抗性の強かつたもの即ち U_1P 、 U_1D 及び U_2D の三者の何れがより強いかをさらに検討することは興味がある。

即ち先ず三者を $30^{\circ}C$ にて 5% $NaOH$ に10分間浸した後水洗乾燥（風乾）する。この試料に就いて再びアルカリ試験を試みた。（第7回参照）然るときは 5% $NaOH$ では U_1D 、 U_1P 、 U_2D の順に強く、10% $NaOH$ を用いると U_2D は遙かに膨潤した、そして15%では再びわずかに収縮する。即ちこれらの処理によつて U_2D においては樹脂は完全に脱落したことを示し、その膨潤の程度は未処理布より幾分多くこれらからみると樹脂は U_1P 、 U_1D に比し遙かに上付きが多いことが察せられる。

（6）そこで残つた U_1P 及び U_1D についてさらにアルカリ濃度を高めて試験した。即ち（ $80^{\circ}C \times 5\% NaOH \times 10分$ ）の処理の

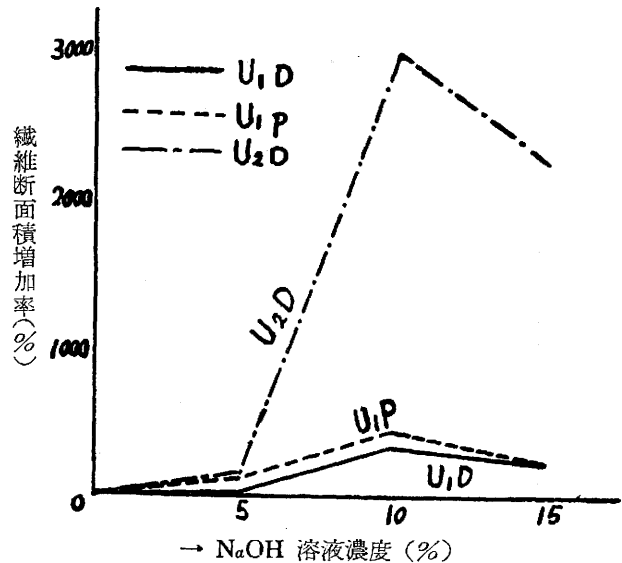
第 8 図



節強力の低くないのは樹脂自身の特徴の影響がより強いからであろう。この場合も P のものが Crease-recovery が高いが、これはこの程度の分子量の増加では「Pre-heat」による開孔が未だ有効であることを示すものと考えられる。

（8）次に Formalin については甚だ異つた結果を示している。（第10回参照）

第 7 図

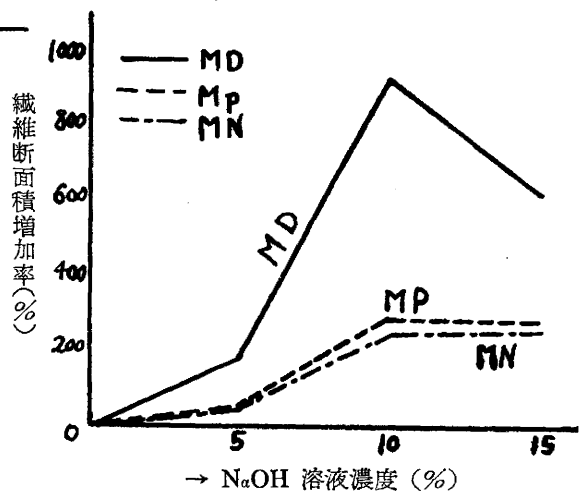


後、水洗乾燥する。そして再びアルカリ膨潤にかける、（第8回参照）両者は 5% アルカリには未だ同程度に抵抗的ではあつたが、10% $NaOH$ では遂に膨潤した。15% では稍縮小している。

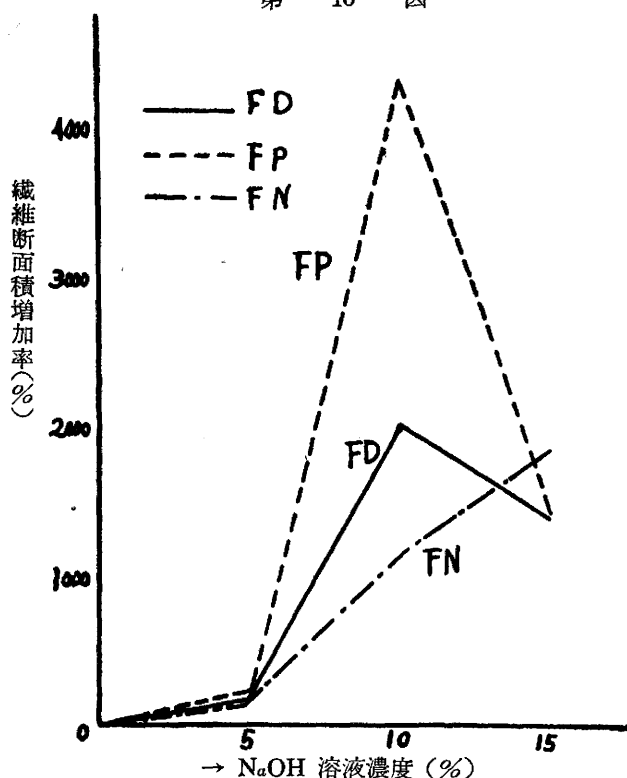
（7）次に Melamine 列についてみると MP、MN よりも MD が遙かに弱いことを示している、（第9回参照）5% でもすでに MD が他を離し、10% において愈明瞭となり 15% で再び収縮している。

これは MD が他のものよりも明かにより多く上付きであることを示す。その割合に結

第 9 図



第 10 図



この場合は F は U_1 , U_2 , M の如く充填や固着ではなく、主として Chemical bonding であるからであらう、表面樹脂も固定樹脂も考えない。従つてこの場合 5% NaOH 位までは皆一様に相当程度の抵抗性を示しているが、10% NaOH に至つて FD, FP, FN 何れも急に弱くなつていゝ。とくに FP が最もアルカリ膨潤が大きい。そしてこれは 15% NaOH に至つて急に小さくなる。このことは、「Pre-heat」によつて試料は大きく開孔していたことを示し、10% NaOH で Cross bond が一度こわされると FD, FN の試料よりもより多くの微細孔が残されて居る為であり、一方アルカリ濃度も高まるに従つて高濃度のアルカリが浸入し難く、著しく膨潤が、抑制せられたものと察せられる²⁾。

結 語

以上 (1) より (8) に於て考察した事及び前報の結果をも併せて考えると「Pre-heat」の条件及びその意義が従来より一層明確になつて来たと考えられる。此問題に関連した尚多くの事が残されているが今後の研究に譲る事とする。

文 献

- 1) 本報告は日本化学会第 6 年会 (昭和 28 年 4 月京都) にて行つた大要講演の一部である。
- 2) 工業化学会第 46 年会講演 (53), (昭和 18 年 4 月東京にて)「ラミー繊維のアルカリ浸漬の際の顕微鏡下に於ける動的観察」参照